

Abstract of DE 4219368 (A1)

Electrically conductive transparent adhesive film having an electrical conductivity above 10^{-5} S comprises: (a) 100 pts. wt. carboxy-substd. acrylate copolymerisate; (b) 50-150 pts. wt. water-soluble amine; (c) 50-250 pts. wt. polyoxyalkylene with mol. wt. below 1000 and/or polyol and/or deriv.; (d) 50-200 pts. wt. physiologically acceptable aq. alkali metal sulphite soln., pref. sodium or potassium sulphite, in a concn. of pref. 5-40 wt.%, as the electrolyte soln.; and (e) 0.1-6 pts. wt. crosslinking agent. The crosslinking agent is described in DE 4039780. Component a) pref. comprises (i) 40-80 wt.% 4-12C alkyl (meth)acrylate, (ii) 10-30 wt.% hydroxy-substd. (meth)acrylate, (iii) 5-30 wt.% mono-unsatd. carboxylic acid, (iv) 0.5-20 wt.% unsatd. organic sulphonic acid salt and (v) 0.1-5 wt.% carboxylated N-substd. (meth)acrylamide salt.; The 4-12C alkyl (meth)acrylate (i) may be butyl, pentyl, hexyl, heptyl, octyl, 2-ethylhexyl, isooctyl, 2-methylheptyl, nonyl, decyl or dodecyl (meth)acrylate and the hydroxy-substd. (meth)acrylate (ii) may be 2-hydroxyethyl, 2-hydroxypropyl or 4-hydroxybutyl (meth)acrylate.

USE/ADVANTAGE - The film is used to manufacture biomedical electrodes (see DE 4039780). Compared with prods. known from DE 1594137, EP 263586 and EP 0322098, the film has excellent moisture resistance and high internal stability. Also, it does not leave any adhesive residues after removal from the skin.



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 42 19 368 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 42 19 368.0
㉑ Anmeldetag: 12. 6. 92
㉒ Offenlegungstag: 16. 12. 93

㉓ Int. Cl.⁵:
C 09 J 7/02

C 09 J 9/00
C 09 J 133/04
C 09 J 11/00
A 61 B 5/0408
A 61 B 5/0448
A 61 B 5/0478
A 61 B 5/0492
A 61 L 31/00
A 61 N 1/04
// C 09 J 9/02, 11/04,
11/06 (C 09 J 11/08,
171:02) (C 09 J 133/04,
133:06, 133:02, 133:14,
133:24, 141:00)

DE 42 19 368 A 1

㉔ Anmelder:
Lohmann GmbH & Co KG, 56567 Neuwied, DE

㉕ Vertreter:
Fiaccus, R., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 50389
Wesseling

㉖ Zusatz zu: P 40 39 780.7

㉗ Erfinder:
Czech, Zbigniew, Dipl.-Chem. Dr., 5400 Koblenz, DE;
Sander, Dieter Heinz, 5450 Neuwied, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉘ Elektrisch leitfähige transparente Haftklebefilme, Verfahren zu ihrer Herstellung und Verwendung zur Herstellung biomedizinischer Elektroden

㉙ Die Erfindung betrifft einen elektrisch leitfähigen transparenten Haftklebefilm mit einer elektrischen Leitfähigkeit oberhalb von 10^{-4} S zur Herstellung biomedizinischer Elektroden, bestehend aus

- 100 Gewichtsteilen eines carboxylgruppenhaltigen Copolymerisats auf Acrylatbasis,
- 50 bis 150 Gewichtsteilen eines wasserlöslichen Amins,
- 50 bis 250 Gewichtsteilen eines Polyoxalkylens mit einer Molekularmasse unter 1000 und/oder eines Polyols und/oder dessen Derivate
- 50 bis 200 Gewichtsteilen einer Elektrolytlösung, bestehend aus einer Alkalimetallsulfidlösung, und
- 0,1 bis 6 Gewichtsteilen eines Vernetzungsmittels.

DE 42 19 368 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft elektrisch leitfähige transparente Haftklebefilme mit einer elektrischen Leitfähigkeit oberhalb von 10^{-5} S, die sich zur Herstellung biomedizinischer Elektroden eignen, nach Hauptpatent P 40 39 780.7.

Die gängige Standardausführung solcher biomedizinischer Elektroden enthält in einem aus Schaumstoffmitteln ausgestanzten Loch ein elektrisch leitfähiges Gel, dessen Lagerfähigkeit wegen mit der Lagerungsdauer zunehmenden Austrocknung begrenzt ist. Ein weiterer Nachteil dieser Austrocknung ist, daß die Haut nach Gebrauch der Elektrode von Gelrückständen gereinigt werden muß bzw., daß es bei nicht sorgfältig vorgenommener Entfernung der Gelrückständen zu Verschmutzungen der Kleidung des Patienten kommen kann.

Es wurden daher Bemühungen unternommen, diese Nachteile durch Bereitstellen einer elektrisch leitfähig eingestellten lagerbeständigen Haftklebebeschichtung zu beseitigen, bzw. wesentlich zu mindern.

Übliche Methoden zur Erzielung einer elektrischen Leitfähigkeit, beispielsweise Einbau von Graphitpulver sind nicht anwendbar, da der Haftklebefilm transparent bleiben muß.

Nach DE-OS 15 94 137 sind haftklebende leitfähige Streifen bekannt, die filmbildende ionisierte organische Polymerisate enthalten. Die Polymere selbst sind nur wenig in Wasser löslich, werden aber durch die eingebauten, zur Salzbildung befähigten funktionellen Gruppen hydrophil und ionogen gemacht. Als geeignete Beispiele sind die Natriumsalze von sulfoniertem Styrol und Polybenzylsulfonat zu nennen. Eine weitere bevorzugte Gruppe sind die Salze von quaternären Polymerisaten aus Dimethylaminoethyl-methacrylat oder dessen Mischpolymerisate mit Butylacrylat und 4-Vinylpyridin, das mit Methylbromid oder Allylchlorid zu 95 bis 100% quaterniert worden ist.

Nach der EP-A 02 63 586 werden zur Herstellung von elektrisch leitfähigen Haftklebefilmen leitfähige Haftklebemassen aus einem Wasserstoffdonator-Monomer (z. B. Acrylsäure) und einem Wasserstoffakzeptor-Monomer (z. B. N-Vinylpyrrolidon) verwendet.

Als Polymerisationsmedium dient ein Gemisch aus Wasser und Glycerin. Dem Copolymerisat wird noch ein wasserlösliches Salz und als Vernetzer bifunktionelles (Meth)acrylat zugesetzt.

In der EP-A 03 22 098 ist eine Herstellung von elektrisch leitfähigen Haftklebefilmen beschrieben, bei der eine hydrophile Haftklebemasse auf Basis von N-Vinylactam in Mischung mit einem Weichmacher und vernetzt mit mehrfunktionellen ethylenisch ungesättigten Derivaten verwendet wird.

Bei der Verwendung zur Herstellung von biomedizinischen Elektroden weisen diese bekannten Haftklebefilme jedoch diverse Mängel auf, die ihre praktische Anwendung einschränken.

Ihr Kohäsionsvermögen ist infolge ihrer Empfindlichkeit gegenüber Hautfeuchtigkeit gemindert.

Nach mehrstündigem Kontakt mit der Haut verbleiben beim Abziehen Klebstoffreste auf der Haut, wodurch die Wiederverwendung von derartigen mit diesen elektrisch leitfähigen Haftklebefilmen ausgerüsteten biomedizinischen Elektroden unmöglich ist.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, elektrisch leitfähige Haftklebefilme herzustellen, die exzellente Feuchteresistenz und stabile innere Festigkeit aufweisen und sich zur Herstellung von wiederverwendbaren biomedizinischen Elektroden bestens eignen.

Das der Erfindung zugrunde liegende Problem wird überraschend gelöst durch elektrisch leitfähige transparente Haftklebefilme mit einer elektrischen Leitfähigkeit oberhalb von 10^{-5} S, welche bestehen aus 100 Gewichtsteilen eines carboxylgruppenhaltigen Copolymerisats auf Acrylatbasis, 50 bis 150 Gewichtsteilen eines wasserlöslichen Amins, 50 bis 250 Gewichtsteilen eines Polyoxyalkylens mit einer Molekularmasse unter 1000 und/oder eines Polyols und/oder dessen Derivaten, 50 bis 200 Gewichtsteilen einer Elektrolytlösung und 0,1 bis 6 Gewichtsteilen eines Vernetzungsmittels.

Die bevorzugten carboxylgruppenhaltigen Copolymerisate auf Acrylatbasis werden vorzugsweise durch eine radikalische Lösemittelpolymerisation von

a) 40 bis 80 Gew.-% Alkyl(meth)acrylaten mit 4 bis 12 C-Atomen im Alkylrest,

b) 10 bis 30 Gew.-% hydroxylgruppenhaltigen (Meth)acrylaten

c) 5 bis 30 Gew.-% einfach ungesättigten Carbonsäuren

d) 0,5 bis 20 Gew.-% von Salzen von ungesättigten organischen Sulfonsäuren,

e) 0,1 bis 5 Gew.-% von Salzen von carboxylgruppenhaltigen N-substituierten (Meth)acrylamidderivaten synthetisiert.

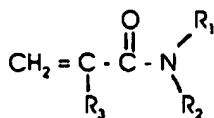
Als Alkyl(meth)acrylate mit 4 bis 12 C-Atomen im Alkylrest sind Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, 2-Ethylhexyl-, Isooctyl-, 2-Methylheptyl-, Nonyl-, Isononyl-, Decyl oder Dodecyl(meth)acrylat bevorzugt.

Als hydroxylgruppenhaltige (Meth)acrylate werden die Hydroxyalkyl(meth)acrylate bevorzugt, insbesondere 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat oder 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat, die allein oder im Gemisch untereinander eingesetzt werden können.

Bevorzugte Vinylcarbonsäuren, die im fertigen Polymerisat aktive Vernetzungszentren bilden, sind (Meth)acrylsäure, β -Acryloyloxypropionsäure, Vinyllessigsäure, Aconitsäure, Trichloracrylsäure, Dimethylacrylsäure, Crotonsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure, insbesondere bevorzugt sind (Meth)acrylsäure und β -Acryloyloxypropionsäure.

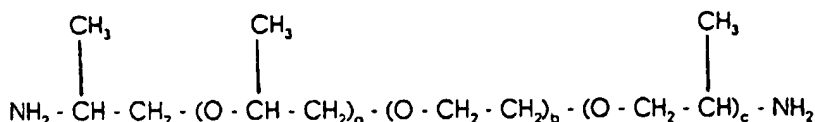
Die Salze der ungesättigten organischen Sulfonsäuren, die zur Herstellung des carboxylgruppenhaltigen Copolymerisats auf Acrylatbasis eingesetzt werden, sind bevorzugt Metallsalze, insbesondere Alkalimetall- und/oder Ammoniumsalze, wobei die Salze der Vinylsulfonsäure, 2-Methylprop-1-en-3-sulfonsäure, Vinylbenzylsulfonsäure und der 2-Acrylamido-2-methylpropan-sulfonsäure bevorzugt sind. Als Metallsalze sind insbesondere die Lithium-, Natrium- und/oder Kaliumsalze geeignet.

Als bekannte carboxylgruppenhaltige N-substituierte (Meth)acrylamidderivate kommen bevorzugt N-substituierte (Meth)acrylamidderivate der allgemeinen Formel



zum Einsatz, in der R_1 ein Wasserstoffatom, eine Alkyl-, Aryl-, Arylalkyl-, Alkylaryl-, Alkoxyalkyl-, Alkoxyaryl-, Acetylalkyl- oder Acetylalkoxyalkylgruppe, R_2 eine Carboxyalkyl- oder Carboxylarylgruppe, R_3 ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe sein können. Als Salze dieser Verbindungen kommen vor allem die Alkali- oder Ammoniumsalze in Frage.

Das carboxylgruppenhaltige Copolymerisat wird zusammen mit einem wasserlöslichen Amin eingesetzt. Besonders bevorzugt sind wasserlösliche Polyoxyalkylenamine der allgemeinen Formel.



in der $a + c$ größer als 2, b größer als 6 und kleiner als 60 ist.

Als Polyoxyalkylene mit einer Molekularmasse unter 1000 werden Polyethylenglykole, Polypropylenglykole, Polyoxypropylen/Polyoxyethylen-Copolymere, Monoethylenglykoldimethylether oder Polyethylenglykoldimethylether eingesetzt.

Als Polyole werden bevorzugt Glycerin oder dessen Derivate wie Diacetin, Glycerinaldehyd, Glycerinsäure, Glycerinsäuremethylester, ∞ -Monoacetin oder ∞ -Monobutirin.

Um eine erforderliche elektrische Leitfähigkeit der Haftklebmasse auf Acrylatbasis zu erreichen, wird dem Copolymerisat eine Elektrolytlösung (wässrige Lösung organischer oder anorganischer Salze) zugegeben. Besonders bevorzugt wird eine physiologisch unbedenkliche wässrige NaCl- oder KCl-Lösung, insbesondere bevorzugt wird eine wässrige Alkalimetallsulfitlösung, vorzugsweise Natrium- oder Kaliumsulfid in einer Konzentration von 5 bis 40 Gew.-%.

Als geeignete Vernetzer, die mit den Carboxylgruppen eine intermolekulare Struktur ausbilden können, werden Metallchelate, Metallsäureester, Epoxid-, Aziridin- oder Melaminformaldehydharze empfohlen. Besonders geeignet sind bei Raumtemperatur reagierende Vernetzer wie beispielsweise Metallchelate.

Das carboxylgruppenhaltige Copolymerisat auf Acrylatbasis wird durch radikalische Polymerisation in Lösemittel in an sich bekannter Weise aus den benötigten Komponenten synthetisiert. Das erhaltene Polymerisat wird mit Isopropylalkohol stabilisiert und mit einem wasserlöslichen Amin, Polyoxyalkylen oder Polyol, wässriger Elektrolytlösung und einem Vernetzungsmittel gemischt. Die so erhabene homogene Haftklebmasse wird auf eine siliconisierte Folie aufgetragen, im Trockenkanal bei 65°C getrocknet und dann durch Kaschieren auf eine entsprechende Unterlage zu einem elektrisch leitfähigen Haftklebeartikel verarbeitet.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele näher erläutert.

Die in den nachfolgenden Tabellen verwendeten Abkürzungen haben folgende Bedeutung:

Abkürzungsverzeichnis

2-EHA — 2-Ethylhexylacrylat	
IO — Isooctylacrylat	
BA — Butylacrylat	
HEA — 2-Hydroxyethylacrylat	
HPA — 2-Hydroxypropylacrylat	
HBA — 4-Hydroxybutylacrylat	
AS — Acrylsäure	
APS — β -Acryloyloxypropionsäure	
VS—Na — Natriumvinylsulfonat	
MAS—Na — Natriummethallylsulfonat	
AMBS—NA — Natriumsalz der 3-Acrylamido-3-methylbuttersäure	
AUS—Na — Natriumsalz der 10-Acrylamido-undecansäure	
ED 600 — Polyoxyalkylenamin mit einer Molekarmasse von 600	
ED 900 — Polyoxyalkylenamin mit einer Molekularmasse von 900	
PEG 200 — Polyethylenglykol mit einer Molekularmasse von 200	
PPG 405 — Polypropylenglykol mit einer Molekularmasse von 405	
AlACA — Aluminiumacetylacetonat	
ZrACA — Zirkonacetylacetonat	

Die aus den in Tabelle aufgeführten Monomeren durch Lösungspolymerisation gebildeten Polymerisate weisen einen Feststoffgehalt von ca. 50 Gew.-% auf.

Nach Verdünnen der hergestellten Polymerisate mit Isopropylalkohol auf einen Feststoffgehalt von

DE 42 19 368 A1

33 Gew.-% wird die Polymerisatlösung mit den aus der Tabelle 2 ersichtlichen Komponenten wie wasserlösliches Amin, Polyoxyalkylen oder Polyol, Elektrolytlösung und Vernetzungsmittel gemischt. Die auf diese Weise erhaltenen Haftklebmassen wurden auf eine siliconisierte Polyesterfolie aufgetragen, 10 Minuten bei 650 C im Trockenkanal getrocknet und anschließend mit einer aluminisierten Polyesterfolie abgedeckt. Der Masseauftrag lag bei ca. 140 g/m².

Das fertige Produkt wurde 1 Woche bei Raumtemperatur konditioniert. Die elektrische Leitfähigkeit der transparenten Haftklebefilme wurde unter Verwendung eines Hochohm-Meßgeräts gemäß DIN 53 482 gemessen.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 1

Polymerisationszusammensetzung [Gew.-%]														
Beispiel	C ₄ -C ₁₂ Alkyl(meth)acrylat			Hydroxylgruppenhaltiges (Meth)acrylat			Vinylcarbon- säure		Sulfonsäure		Salze der carboxyl- gruppenhaltigen N-sub- stituierten (Meth)acryl- amidderivate			
	2-EHA	IO	DA	HHA	HDA	HDA	AS	APS	VS-Na	MAS-Na	AMDS-Na	AUS-Na		
1	30	--	30	10	--	--	25	--	3	--	1	--		
2	60	--	--	15	--	--	20	--	--	3	--	2		
3	60	17	--	--	20	--	20	--	1	--	2	--		
4	10	36	10	--	--	15	10	5	--	5	--	1		
5	--	--	50	--	10	--	30	--	--	1	--	1		
6	--	17	40	--	15	--	--	15	10	--	3	--		
7	47	--	10	5	--	10	10	10	7	--	1	--		
8	23	--	23	--	30	--	20	--	--	2	--	2		
9	--	60	--	5	10	--	--	10	12	--	3	--		
10	40	14,5	--	--	15	--	25	--	5	--	--	0,5		

5 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65

Tabelle 2

Bei- spiel	Poly- merisat [GT]	Wasserlösliches Amin [GT]		Polyoxyalkylen oder Polyol [GT]			Elektrolytlösung [GT]				Vernetzer [GT]		Elektrische Leitfähigkeit [S]	
		ED 600	ED 900	PEG 200	Glycerin	PPG 405	15 t-ige NaCl-lsg.	20 t-ige NaCl-lsg.	15 t-ige KCl-lsg.	AlACA	ZrACA			
1	100	100	--	50	100	--	100	--	--	1,5	--	> 10 ⁻⁵		
2	100	--	120	50	--	70	--	150	--	--	0,8	> 10 ⁻⁵		
3	100	80	--	--	200	--	--	--	120	0,5	0,5	> 10 ⁻⁵		
4	100	100	10	--	--	220	100	--	80	2,0	--	> 10 ⁻⁵		
5	100	90	--	--	--	150	100	--	100	0,9	--	> 10 ⁻⁵		
6	100	--	100	--	50	70	--	80	--	2,5	--	> 10 ⁻⁵		
7	100	50	50	100	--	--	--	--	150	--	0,6	> 10 ⁻⁵		
8	100	150	--	--	150	--	--	100	--	2	--	> 10 ⁻⁵		
9	100	120	--	120	--	--	--	150	--	--	1,0	> 10 ⁻⁵		
10	100	--	90	--	--	200	--	--	150	--	1,5	> 10 ⁻⁵		

Aus Tabelle 2 ist zu ersehen, daß die ermittelte Leitfähigkeit durchweg oberhalb von 10^{-5} S lag, wodurch sich die Haftklebefilme in besonderer Weise zur Herstellung von biomedizinischen Elektroden eignen.

Beim Abziehen derartiger Haftklebefilme von der Haut verbleiben keine Kleberückstände auf der Haut, so daß eine Wiederverwendung der mit diesen elektrisch leitfähigen Haftklebefilmen ausgerüsteten biomedizinischen Elektroden ermöglicht wird.

5

Beispiel 11

Zu einer Haftklebemasse aus 30 Gew.-% 2-Ethylhexylacrylat, 30 Gew.-% Butylacrylat, 10 Gew.-% 2-Hydroxyethylacrylat, 25 Gew.-% Acrylsäure, 3 Gew.-% Natriumvinylsulfonat und Gew.-% Natriumsalz der Acrylamido-3-methylbuttersäure formuliert in Ethylacetat (Feststoffgehalt 50 Gew.-%) werden nach der Verdünnung mit Isopropylalkohol (auf einen Feststoffgehalt von 30 Gew.-%) 100 Gewichtsteile Polyoxyalkylenamin mit einer Molekularmasse von 900, 50 Gewichtsteile Glycerin, 70 Gewichtsteile Polypropylenglykol 405, 80 Gewichtsteile 20%iger wäßriger K_2SO_3 -Lösung und 2,5 Gewichtsteile 5%iger Lösung von Aluminiumacetylacetonat in Aceton zugegeben. Die Angaben in Gewichtsteilen beziehen sich auf den Feststoffgehalt des Polymerisates. Die erhaltene Haftklebemasse wurde auf eine silikonisierte Polyesterfolie aufgetragen, 10 Minuten bei 75 °C im Trockenkanal getrocknet und anschließend mit einer aluminisierten Polyesterfolie abgedeckt. Der Masseauftrag lag bei ca. 130 g/m².

10

15

Das fertige Produkt wurde 1 Woche bei Raumtemperatur konditioniert.

Die elektrische Leitfähigkeit des transparenten Haftklebefilms wurde unter Verwendung eines Hochohm-Meßgeräts gemäß DIN 53 482 ermittelt. Der gemessene Wert lag oberhalb

20

Beispiel 12

Die aus 40 Gew.-% 2-Ethylhexylacrylat, 14,5 Gew.-% Isooctylacrylat, 15 Gew.-% Hydroxypropylacrylat, 25 Gew.-% Acrylsäure, 5 Gew.-% Natriumvinylsulfat und 0,5 Gew.-% Natriumsalz der 10-Acrylamido-undecansäure in Ethylacetat synthetisierte Polyacrylathafklebemasse wird nach der Polymerisation mit Isopropylalkohol von 50 Gew.-% auf 30 Gew.-% des Feststoffgehalts verdünnt. Nach der Mischung mit 80 Gewichtsteile Polyoxyalkylenamin mit einer Molekularmasse von 600, 200 Gewichtsteile Glycerin, 120 Gewichtsteile 30%iger wäßriger K_2SO_3 -Lösung und 1 Gewichtsteile 5%iger Lösung von Aluminiumacetylacetonat in Aceton wird die auf diese Weise erhaltene Haftklebemasse auf eine silikonisierte Polyesterfolie aufgetragen, 10 Minuten bei 85 °C im Trockenkanal getrocknet und anschließend mit einer aluminisierten Polyesterfolie abgedeckt. Der Masseauftrag lag bei 120 g/m².

25

30

Das fertige Produkt wurde 1 Woche bei Raumtemperatur konditioniert. Die mit einem Hochohm-Meßgerät gemäß DIN 53 482 ermittelte elektrische Leitfähigkeit des transparenten Haftklebefilms lag oberhalb 10^{-4} .

35

Beispiel 13

Zur Herstellung einer elektrisch leitfähigen Elektrode wurde der mit der nach dem Beispiel 11 synthetisierten Haftklebemasse hergestellte elektrisch leitfähige Haftklebefilm auf einen Polyethylschaum übertragen. Zwischen den Polyethylschaum und den zukaschierten elektrisch leitfähigen Haftklebefilm befand sich eine Reihe paralleler Elektrodenstreifen mit kurzem ca. 40 cm langen Anschlußkabel. Die Kontaktfläche betrug 40 x 40 mm.

40

Patentansprüche

45

1. Elektrisch leitfähiger transparenter Haftklebefilm mit einer elektrischen Leitfähigkeit oberhalb von 10^{-5} S, bestehend aus

- 100 Gewichtsteilen eines carboxylgruppenhaltigen Copolymerisats auf Acrylatbasis,
- 50 bis 150 Gewichtsteilen eines wasserlöslichen Amins,
- 50 bis 250 Gewichtsteilen eines Polyoxyalkylens mit einer Molekularmasse unter 1000 und /oder eines Polyols und/oder dessen Derivate,
- 50 bis 200 Gewichtsteilen einer Elektrolytlösung und
- 0,1 bis 6 Gewichtsteilen eines Vernetzungsmittels gemäß Hauptpatent P 40 39 780.7, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Elektrolytlösung eine physiologisch unbedenkliche wäßrige Lösung eines Alkalimetallsulfits, vorzugsweise Natrium- oder Kaliumsulfit, in einer Konzentration von vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-% ist.

50

55

2. Haftklebefilm nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das carboxylgruppenhaltige Copolymerisat besteht aus

- a) 40 bis 80 Gew.-% Alkyl(meth)acrylate mit 4 bis 12 C-Atomen im Alkylrest,
- b) 10 bis 30 Gew.-% hydroxylgruppenhaltiger (Meth)Acrylate,
- c) 5 bis 30 Gew.-% einfach ungesättigter Carbonsäuren,
- d) 0,5 bis 20 Gew.-% an Salzen von ungesättigten organischen Sulfonsäuren,
- e) 0,1 bis 5 Gew.-% an Salzen von carboxylgruppenhaltigen N-substituierten (Meth)acrylamidderivaten.

60

65

3. Haftklebefilm nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkyl(meth)acrylat mit 4 bis 12 C-Atomen im Alkylrest ein Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, 2-Ethylhexyl-, Isooctyl-, 2-Methylheptyl-, Nonyl-, Decyl- oder Dodecyl(meth)acrylat ist.

4. Haftklebefilm nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das hydroxylgruppenhaltige (Meth)acrylat ein 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat oder 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat ist.

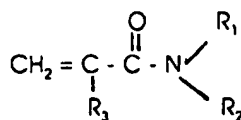
5. Haftklebefilm nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die einfach ungesättigte Carbonsäure aus (Meth)acrylsäure, β -Acryloyloxypropionsäure, Vinyllessigsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Aconitsäure, Dimethylacrylsäure oder Itaconsäure ausgewählt ist.

6. Haftklebefilm nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Salze der ungesättigten organischen Sulfonsäure Alkali- oder Ammoniumsalze sind.

7. Haftklebefilm nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die ungesättigte organische Sulfonsäure eine Vinylsulfonsäure, 2-Methylprop-1-en-3-sulfonsäure, Vinylbenzylsulfonsäure oder eine 2-Acrylamido-2-methylpropan-sulfonsäure ist.

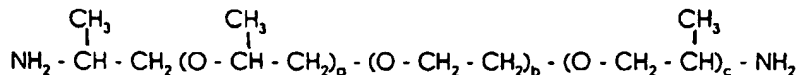
8. Haftklebefilm nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Salze des carboxylgruppenhaltigen N-substituierten (Meth)acrylamidderivates Alkali- oder Ammoniumsalze sind.

9. Haftklebefilm nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das carboxylgruppenhaltige N-substituierte (Meth)acrylamidderivat die allgemeine Formel



besitzt, in der R_1 ein Wasserstoffatom, eine Alkyl-, Aryl-, Arylalkyl-, Alkylaryl-, Alkoxyalkyl-, Alkoxyaryl-, Acetylalkyl oder Acetylalkoxyalkylgruppe, R_2 eine Carboxylalkyl- oder Carboxylarylgruppe, R_3 ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe sein können.

10. Haftklebefilm nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserlösliche Amin ein Polyoxylalkylenamin, vorzugsweise der allgemeinen Formel



ist, in der $a + c$ größer als 2, b größer als 6 und kleiner als 60 ist.

11. Haftklebefilm nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyoxylalkylen mit einer Molekularmasse unter 1000 aus Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, Polyoxypenten/Polyoxyethylen-Copolymer, Monoethylenglykoldimethylether oder Polyethylenglykoldimethylether ausgewählt ist und das Polyol ein Glycerin oder dessen Derivate wie Diacetyl, Glycerinaldehyd, Glycerinsäure, Glycerinsäuremethylester, ∞ -Monoacetyl oder ∞ -Monobutirin ist.

12. Haftklebefilm nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Vernetzer ein Metallchelate, ein Metallsäureester, ein Epoxid, ein Aziridin, ein Triazin oder ein Melaminformaldehydharz ist.

13. Verfahren zur Herstellung eines Haftklebefilms gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß

- 100 Gewichtsteile eines carboxylgruppenhaltigen Copolymerisats auf Acrylatbasis, welches auf an sich bekannte Weise durch Polymerisation in Lösung erhalten und mit Isopropylalkohol stabilisiert wurde,
- 50 bis 150 Gewichtsteile eines wasserlöslichen Amins
- 50 bis 250 Gewichtsteile eines Polyoxylalkylens mit einer Molekularmasse unter 1000 und/oder eines Polyols und/oder dessen Derivate,
- 50 bis 200 Gewichtsteile einer Elektrolytlösung und
- 0,1 bis 6 Gewichtsteile eines Vernetzungsmittels gemischt und homogenisiert werden, daß die so erhaltene homogene Haftklebmasse auf eine gegebenenfalls oberflächenbehandelte Folie aufgetragen, getrocknet und auf die gewünschte Größe geschnitten wird.

14. Verwendung der elektrisch leitfähigen transparenten Haftklebefilme gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13 zur Herstellung von biomedizinischen Elektroden.